



REC'D 29 NOV 1999

WIPO

PCT

FR 99/2744

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE****PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

10 NOV. 1999

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **13 NOV 1998**

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 98 14 272 -**

DATE DE DÉPÔT

13 NOV. 1998

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

ELF ATOCHEM S.A.
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

n° du pouvoir permanent **PG 03663** références du correspondant **TS/fo - AM 1387** téléphone **01 49 00 81 87**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s) **FRANCAISE**

Adresse (s) complète (s)

**4/8, cours Michelet
92800 PUTEAUX**

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Tarek SARRAF

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Ce document est la propriété de l'INPI. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'INPI est formellement interdite. Les droits de copie, de reproduction et de distribution réservés pour tous droits. Ce document est le bien de l'INPI. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de l'INPI est formellement interdite. Les droits de copie, de reproduction et de distribution réservés pour tous droits.



DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

AM 1387
TS/fo

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9814 270

TITRE DE L'INVENTION : *POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION*

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)
ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

M. Denis TEMBOU NZUDIE
10, parc Maubuisson
27470 SERQUIGNY

M. Didier JUHUE
89ter, rue Edouard Vaillant
92300 LEVALLOIS-PERRET

M. Jean-Marc CORPART
3, allée des Erables
95110 SANNOIS

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

13 novembre 1998

Tarek SARRAF

POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

L'invention se rapporte au domaine des émulsions aqueuses et en particulier à un procédé de préparation d'émulsions aqueuses de polymères fluorés.

Les copolymères fluorés sont utilisés pour diverses applications, notamment pour le traitement hydrophobe et oléophobe de différents substrats tels que textiles, cuirs, papiers. Ces copolymères fluorés sont généralement préparés par copolymérisation dans un solvant organique ou selon la technique de polymérisation en émulsion aqueuse. Pour des raisons de contraintes en matière d'environnement, ils sont généralement préparés par copolymérisation en émulsion aqueuse. Pour les applications de revêtement hydrophobe et oléophobe, ces copolymères sont obtenus à partir d'au moins un monomère acrylique perfluoré et d'au moins un monomère non fluoré, le plus souvent un acrylate ou méthacrylate d'alkyle.

La copolymérisation des monomères perfluorés selon la technique en émulsion classique est un problème techniquement difficile. En effet la forte hydrophobie de ces monomères diminue considérablement, d'une part la contribution de l'amorçage de la polymérisation dans la phase aqueuse et d'autre part, la diffusion de ces monomères des gouttes réservoir vers les particules en croissance. En raison de ces propriétés particulières des monomères acryliques perfluorés, leur mise en oeuvre pour obtenir une émulsion aqueuse nécessite l'emploi d'un solvant organique hydrosoluble. Celui-ci doit être un bon solvant des monomères et ne doit pas faire précipiter le polymère formé comme c'est le cas de certains alcools.

Le solvant le plus couramment utilisé est l'acétone (voir par exemple les brevets FR 1 532 053 ou FR 2 202 515). Cependant, les contraintes en matière de sécurité et de transport incitent un grand nombre de producteurs à commercialiser des produits sans point éclair. Il est évidemment possible, si la formulation tensio-active a été soigneusement sélectionnée, de distiller le solvant ayant servi à la copolymérisation.

Mais ceci, d'une part, diminue la productivité, induit un surcoût de consommation d'énergie et, d'autre part, confère à l'émulsion une mauvaise stabilité dans le temps.

L'emploi de solvants non inflammables tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs dérivés est décrit dans le brevet FR 2 175 332, mais ces composés présentent généralement un mauvais pouvoir solvant et doivent être associés à de l'acétone. Dans certaines émulsions fluorées du commerce,

l'acétone a été remplacée par d'excellents solvants à haut point éclair tels que la N-méthyl pyrrolidone, la γ -butyrolactone. L'emploi de diols lourds tels que le dipropylène glycol, le pentanediol, l'hexanediol et le tripropylène glycol pour obtenir des émulsions acryliques fluorées sans point éclair est décrit dans le
5 brevet JP 60.40182. Cependant, il s'avère que de telles émulsions présentent plusieurs défauts liés à la faible volatilité des solvants tels que :

le séchage difficile des articles textiles et cuir qu'il n'est pas possible de porter à haute température, et/ou

le défaut de réticulation du copolymère sur textiles, dû au séchage
10 incomplet du solvant et à la présence de groupements hydroxyle résiduels.

Quelles que soient les solutions apportées par l'homme du métier en terme de choix de solvant, il apparaît qu'il se pose des problèmes :

- de composés organiques volatiles induisant des risques de pollution, de sécurité et de transport si le solvant n'est pas distillable,

15 - de productivité et de surcoût de consommation d'énergie si la formulation comprend un solvant à bas point d'ébullition qui est distillé en fin de polymérisation.

De plus l'émulsion classique pose un problème de stabilité et de rendement dans la mesure où la polymérisation en émulsion conduit à la
20 formation d'un taux de coagulum important (1- 8 %) qu'il faut détruire.

Selon l'invention, par coagulum on entend, le polymère sous forme de floc, non stabilisé et qui sédimente dans le réacteur de polymérisation, par opposition au polymère présent dans la particule de latex et qui est stabilisé de façon colloïdale par des tensio-actifs.

25 Le problème que cherche à résoudre l'invention est la mise au point d'une émulsion aqueuse de polymères fluorés ne contenant pas de composés organiques volatils, stable et sans coagulum tout en respectant les exigences industrielles telles que l'économie d'énergie et la productivité.

La solution a été trouvée grâce à une combinaison particulière
30 consistant en

1) l'utilisation d'un procédé dit procédé de polymérisation en miniémulsion sans l'utilisation de cosolvant organique, et

2) le choix judicieux d'un mélange de monomères contenant impérativement de l'acrylamide ou un de ses dérivés.

35 Le procédé se repose sur une première étape d'émulsification spécifique du mélange eau/monomères/tensioactifs, à l'aide d'un moyen énergétique tel que les ultra-sons, moulin colloïdal, manton gaulin, générant ainsi de fines gouttelettes de monomères dans l'eau. L'étape d'émulsification est suivie d'une

étape de polymérisation.

Le procédé de l'invention se distingue des procédés classiques de fabrication des émulsions perfluorées, d'une part par un taux de cosolvant organique dans la formulation inférieur à 0,2 % en poids de l'émulsion et
5 d'autre part par un taux de coagulum inférieur à 1% en poids du poids total de monomères. Il présente ainsi l'intérêt d'être plus productif et de générer peu de composé organique volatil, source de pollution.

Ainsi, en utilisant la technique de polymérisation dite polymérisation en miniémulsion, connue dans la littérature pour la polymérisation de nombreux
10 monomères vinyliques et acryliques et en particulier acrylique à chaîne alkyle plus ou moins longue, les monomères acryliques perfluorés peuvent être copolymérisés avec des monomères non fluorés avec les avantages suivants :

- pas d'utilisation de cosolvant organique, donc moins de composés organiques volatils, pas de perte de productivité liée à la distillation et pas de
15 surcoût de consommation d'énergie,

- un rendement plus élevé car il ne se forme pas de coagulum même à des taux d'incorporation de monomères perfluorés élevés,

- pas d'utilisation de cotensioactif qui est un composé gras de faible solubilité dans l'eau (hexadécanol, hexadécane) couramment utilisé pour la
20 miniémulsion (pouvant perturber les propriétés finales).

Un des objets de l'invention est un procédé d'obtention de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion consistant en la polymérisation d'un mélange de monomères dispersés dans l'eau et stabilisé par un tensio-actif caractérisé en ce que le taux de cosolvant organique dans le milieu réactionnel
25 est inférieure à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion

Par polymères fluorés selon l'invention on entend les polymères contenant au moins 20 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère fluoré.

Le procédé de l'invention est basé sur deux étapes consistant en

30 a) - la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :

de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

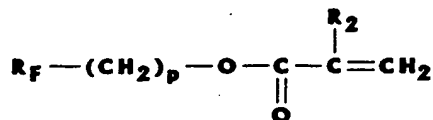
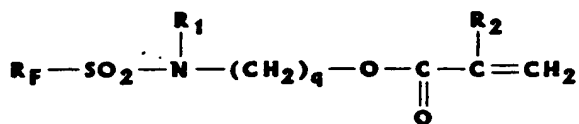
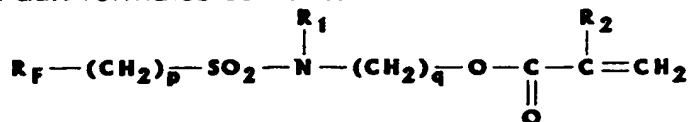
de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide, et

35 de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères non fluorés (B)

à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que les ultra-sons, moulin colloïdal, manton gaulin, et en

b) - la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires.

Les monomères A sont choisis parmi les monomères (méth)acryliques fluorés répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles R_F représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q , identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 4, R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et de :

Les monomères non fluorés (B) sont généralement des acrylates ou méthacrylates d'alkyle tels que, par exemple, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle et les acrylates et méthacrylates de stéaryle et de béhényle, des acrylates et méthacrylates porteurs d'enchaînement oxyéthylé comme le méthacrylate d'éthyl triglycol, des monomères vinyliques comme les chlorures de vinyle et de vinylidène, l'acétate de vinyle.

Les monomères B peuvent être également des monomères spéciaux utilisés dans le but de fonctionnaliser le polymère fluoré.

A ce titre, on peut citer les méthacrylates et acrylates de N,N-diméthylaminoéthyle ou de N-tertiobutylaminoéthyle, les acides acrylique et méthacrylique, les monomères porteurs de groupe acide sulfonique ou hydroxyle tels que les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

Des agents réticulants sont généralement utilisés pour fixer le copolymère sur le support et le rendre insoluble dans les solvants. Il s'agit de dérivés d'acrylamide comme le N-méthylolacrylamide et le N-méthylolméthacrylamide, ou d'acrylate ou de méthacrylate de chloro hydroxy propyle.

Les tensio-actifs utilisés sont anioniques ou cationiques tels que les dérivés sulfosuccinates et ammonium quaternaires, par exemple le bis-tridécy-sulfosuccinate de sodium.

Ils sont associés ou non à des tensio-actifs non ioniques.

5 Les masses moléculaires sont réglées à l'aide d'agents de transfert de chaîne tels que des mercaptans ou par la technique d'introduction des monomères. La copolymérisation peut être amorcée entre 20 et 140°C au moyen d'initiateurs de type peroxyde (comme l'eau oxygénée) ou persels (comme les persulfates) ou du type azo tel que l'acide 4,4'azo bis (cyano-4
10 pentanoïque) ou le chlorhydrate d'azo-bis (amidino propane).

La polymérisation est précédée d'une étape d'émulsification du mélange comprenant les monomères, l'eau et les tensio-actifs. Il est important de réaliser cette émulsification par des moyens énergiques de mise en émulsion, comme les ultra-sons ou les homogénéiseurs du type Manton-Gaulin et moulin colloidal.
15 L'énergie mécanique apportée par ces appareils permet de cisailier le mélange et de former des fines gouttelettes de monomère stabilisées par le tensio-actif. Ces fines gouttelettes de monomères sont des sites de polymérisation générant des particules de polymère de tailles comparables (50 - 500 nm).

Les émulsions de polymères fluorés selon l'invention peuvent être
20 utilisées pour le traitement hydrophobe et oléophobe d'une grande variété de supports, tels que textiles, cuirs, papiers, matériaux de construction. Leur application peut être réalisée, après dilution à l'eau, par foulardage, trempage, enduction ou pulvérisation. Elles peuvent être formulées avec différents additifs tels que résines de fixation, catalyseurs, anti-statiques, anti-mousses, ou
25 fongicides.

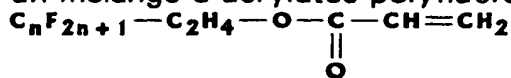
Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimées en poids.

Exemple 1

a) préparation du latex

30 Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

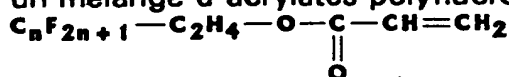
- 480 parties d'eau déminéralisée
- 0,12 partie de Borax (Na₂B₂O₅)
- 35 - 3,99 parties de bis-tridécy sulfosuccinate de sodium
- 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange
5 ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 58,6 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyle
- 0,36 partie d'acide méthacrylique
- 1,26 partie de N-méthylol acrylamide
- 59,8 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



10 où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression
15 (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à
20 reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans 7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant
25 toute la durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 53,4 % de motifs perfluorés, 45,8 % de méthacrylate de 2 éthyl hexyl, 0,3 % d'acide méthacrylique et 0,47 % de N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de
30 particule est de 130 nm.

b) Application sur cuir

Le latex de copolymère perfluoré obtenu est dilué dans l'eau, à température ambiante, jusqu'à obtenir une solution aqueuse contenant 1 % de matières actives.

35 Cette solution est ensuite pulvérisée en croix sur les échantillons de cuir à l'aide d'un pulvérisateur Volumair T 21.

La quantité déposée est en moyenne de 130 g/m². Après un séchage de

24 heures à température ambiante, les cuirs sont évalués de la manière suivante:

Tests d'oléophobie

5 L'oléophobie est mesurée suivant le test décrit dans "AATCC Technical Manual", test method 118 (1992), qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une série de liquide huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles. La cotation du substrat traité est définie comme la valeur maximale du liquide test qui ne mouille pas le support. Les liquides tests employés dans l'évaluation sont répertoriés dans le tableau suivant :

10

Cotation	Liquides-tests pour mesurer l'oléophobie	Tension superficielle à 25°C (mN/m)
1	Nujol	31,5
2	Nujol / n-hexadécane (65/35 en volume)	29,6
3	n-hexadécane	27,3
4	n-tétradécane	26,4
5	n-dodécane	24,7
6	n-décane	23,5
7	n-octane	21,4
8	n-heptane	19,8

Tests d'hydrophobie

L'effet hydrophobe est mesuré à l'aide de solutions-tests numérotées de 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol (IPA) dans les proportions pondérales suivantes :

Solutions-tests	Eau	Isopropanol
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

15

Ces tests consistent à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On cote, en donnant pour valeur,

le numéro correspondant à la solution qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

Dans cet exemple, les échantillons de cuir traités sont du stain agneau. Les résultats de ce traitement sont consignés dans le tableau ci-après :

	AATCC 118	Eau/IPA
traité	4	5
non traité	0	0

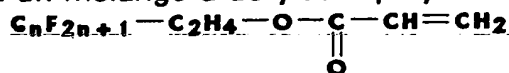
5 Ce tableau montre l'efficacité remarquable de ce produit.

Exemple 2

a) Préparation du latex

10 Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

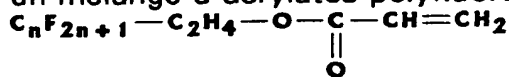
- 480 parties d'eau déminéralisée
- 0,12 partie de Borax (Na₂B₂O₅)
- 3,99 parties de tridécyl sulfosuccinate de sodium
- 15 - 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

20 Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 28,58 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyl
- 0,27 partie d'acide méthacrylique
- 0,95 partie de N-méthylol acrylamide
- 25 - 90,2 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

30 Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenu est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm.

Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans 7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant toute la durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 77,1 % de motifs perfluorés, 22,4 % de méthacrylate de 2 éthyl hexyl, 0,2 % d'acide méthacrylique et 0,4 % de N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de particule est de 120 nm.

b). Application sur cuir

Reprenant les conditions décrites par l'exemple 1, le tableau suivant exprime les résultats obtenus pour l'exemple 2 :

	AATCC 118	Eau/IPA
traité	4	4
non traité	0	0

Exemple 3

a) Préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérateur à reflux, on introduit :

- 670 parties d'eau déminéralisée
- 13 parties de chlorure de dicocodiméthylammonium
- 12 parties d'un mélange d'alkylphénol éthoxylés de HLB 15
- 200 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

- 65 parties de méthacrylate de stéaryle
- 8.5 parties de N-méthylol acrylamide en solution à 48 % dans l'eau
- 9.2 parties de N-méthylol méthacrylamide en solution à 60 % dans l'eau
- 0.27 parties de n-dodécyl mercaptan.

Ce mélange est porté à 65°C sans agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute ; puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de l'ordre de 150-200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée à 70°C sous balayage d'azote et la polymérisation est amorcée par 2.03 parties d'azobisisobutyronitrile dissoutes dans 20 parties d'eau. La polymérisation se déroule en deux heures.

Après refroidissement, on obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 70.7 % de motifs perfluorés, 23 % de méthacrylate de stéaryle, 3 % de N-méthylol acrylamide, et 3.3 % de N-méthylol méthacrylamide. L'extrait-sec est de 33 %, et est ramené par dilution avec de l'eau à 20 %. Le diamètre moyen des particules est de 150 nm.

b) Application sur textile

Un bain de foulardage contenant 25 g/l du latex de copolymère fluoré précédemment obtenu et 1.5 g/l d'acide acétique dans de l'eau et est préparé à température ambiante. Les tissus sont ensuite foulardés dans ce bain avec un taux d'exprimage de l'ordre de 50 %. Après séchage, les tissus sont traités pendant une minute à 160°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les tissus ainsi traités sont ensuite testés en oléophobie et hydrophobie. L'oléophobie est testée selon le test AATCC 118 décrit plus haut. L'hydrophobie est évaluée selon un test de résistance ou mouillage par l'eau, utilisé pour contrôler l'imperméabilisation du tissu. (Spray-Test selon AATCC Technical Manual - Test Method 22-1972).

Un tissu de polyamide (PA) a été traité.

Le tableau ci-dessous montre les performances très intéressantes de ce produit.

	AATCC 118	Spray Test
PA	7	100

Exemple 4

a) Préparation du latex

Identique à l'exemple 1 sauf que le N-méthylol acrylamide est supprimé dans la composition du mélange de monomères.

Après passage aux ultrasons et à l'homogénéiseur haute pression, on

obtient une miniémulsion stable constituée de fines gouttelettes de monomères. Mais au cours de l'étape de polymérisation, c'est-à-dire précédant, d'une part le balayage d'azote de la miniémulsion à 88°C, et d'autre part l'introduction de l'amorceur persulfate de potassium, on constate que la polymérisation ne se produit pas et que la miniémulsion n'est pas stable (déphasage entre phase organique et phase aqueuse).

Le monomère N-méthylol acrylamide s'avère donc nécessaire pour la polymérisation et la stabilité de la miniémulsion de ces fines gouttelettes de monomères.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de polymères fluorés en deux étapes consistant en

5 a) la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :
de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide, et

10 de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères non fluorés (B)

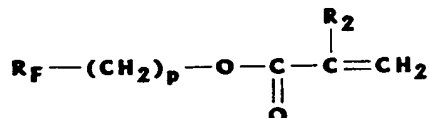
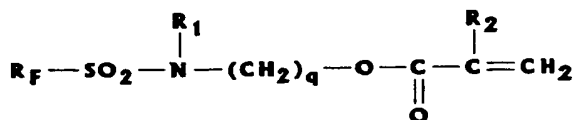
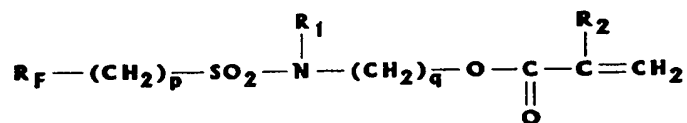
à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que les ultrasons, moulin colloïdal, manton gaulin, et en

b) la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 15 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires,

le taux en cosolvant organique étant inférieur à 0,2% en poids du poids total de l'émulsion.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange de monomères est stabilisé par un tensio-actif choisi dans le groupe contenant les tensio-actifs non ioniques, anioniques ou cationiques tels que les dérivés de polyéthoxylés sulfosuccinate ou d'ammonium quaternaire.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère fluoré A est choisi dans le groupe I contenant les monomères répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles R_F représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 4, R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_2 représente un
5 atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère B est choisi dans le groupe contenant :

- les (méth)acrylates d'alkyles en $C_1 - C_{22}$
- 10 - les (méth)acrylates dont le radical porte un enchaînement oxyéthylé
- les monomères vinyliques tels que le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle.
- les acides acryliques et méthacryliques.

15 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi dans le groupe contenant :

- les peroxydes
- les persels tels que les persulfates
- les composés azoïques tels que l'acide 4,4'azobis (cyano-4
20 pentanoïque).

6. Dispersion aqueuse de polymères fluorés telle qu'on peut l'obtenir selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes dont la teneur en cosolvant organique est inférieur à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion et le taux en coagulum étant inférieur à 1% en poids du poids total
25 de monomères.

7. Application de la dispersion aqueuse de la revendication 6 dans le traitement hydrophobe et oléophobe de différents supports tels que le cuir, le
30 textile, le papier et les matériaux de construction.

